

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

31.07.03

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月17日

出願番号  
Application Number: 特願2002-208660  
[ST. 10/C]: [JP 2002-208660]

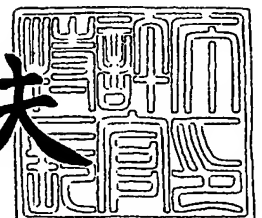
出願人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00980

【提出日】 平成14年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/24

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県栗東市野尻 7 5 積水化学工業株式会社内

    【氏名】 大塚 敏治

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県栗東市野尻 7 5 セキスイ管材テクニックス株式  
会社内

    【氏名】 孫工 昌久

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県栗東市野尻 7 5 積水化学工業株式会社内

    【氏名】 水上 正之

【特許出願人】

    【識別番号】 000002174

    【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

    【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2002- 10028

    【出願日】 平成14年 1月18日

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005083

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 帯電防止塗料及び帯電防止成型体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性金属酸化物を含有する帯電防止層を最表面に有し、表面抵抗値が  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega/\square$ 、且つ表面粗さ (Ra) が  $5 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ であることを特徴とする帯電防止成型体。

【請求項 2】 ヘイズ値が 10%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の帯電防止成型体。

【請求項 3】 導電性金属酸化物微粒子、バインダー樹脂、有機溶剤からなり、固形分が 1～20 重量%、固形分中の導電性金属酸化物微粒子含有量が 50～80 重量%であり、前記導電性金属酸化物微粒子の平均粒子径が  $100 \text{ nm}$ 以下で且つ、 $200 \text{ nm}$ 以上のものが導電性金属酸化物微粒子全体の 10 重量%以下であることを特徴とする帯電防止塗料。

【請求項 4】 導電性金属酸化物微粒子が酸化錫であることを特徴とする請求項 3 に記載の帯電防止塗料。

【請求項 5】 請求項 3 又は 4 に記載の帯電防止塗料からなる帯電防止層が最表面に形成されてなることを特徴とする請求項 1、または 2 に記載の帯電防止成型体。

【請求項 6】 帯電防止層がスプレー方式により形成されてなることを特徴とする請求項 5 に記載の帯電防止成型体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、帯電防止性能に優れた成型体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体製造を中心とする電気電子産業や食品産業、医薬産業などにおいては、僅かな塵や埃などの異物混入等が品質管理上の問題となるため、工程によっては塵や埃の極めて少ないクリーン環境の中で行われるが、このようなクリー

ン環境の維持には、塵や埃を吸着する静電気の発生が支障となり、また、電機部品等では静電気による機能破壊等が起りやすいという問題があるため工程内で使用する物品には帯電防止性能が要求される。

#### 【0003】

物品に帯電防止性能を付与する方法としては、物品を構成する素材にカーボンブラック、金属粉末、導電性金属酸化物等の導電性フィラー、界面活性剤等を添加する方法や、物品表面に導電性フィラーを含有する導電性皮膜や界面活性剤からなる帯電防止層を設ける方法等が挙げられる。しかしながら上記方法にはそれぞれ問題があった。即ち、導電性フィラーを添加する方法においては、良好な帯電防止性能を得るためには多量の導電性フィラーを添加しなければならず、結果として、成形性が低下したり、成形体が不透明になったり、成形体に自由に着色できない等の問題があった。また、界面活性剤を添加する方法においては、導電性が低く十分な帯電防止性能が得られない上に、帯電防止性能が雰囲気湿度の影響を受けやすいという欠点があった。

#### 【0004】

また、界面活性剤層を表面に設ける方法は、帯電防止性能が不十分であるうえに摩擦等により取れ易く耐久性に欠ける等の問題があった。

一方、成形体の表面に導電性皮膜を設ける方法としては、例えば、導電性金属酸化物系微粒子を含有する帯電防止塗料を成形体の表面に塗布して帯電防止層を設ける方法があり、帯電防止性能は優れているが、塗装しただけでは透明性が不十分であったり、平滑な塗膜表面が得られないため着色された基材には使用できず、透明性等を向上させるためにはバフ仕上げ等の後処理が必要であった。

しかしながら、凹凸があったり、曲面を有していたり、容器状等の複雑な形状の成型体等においては、バフがけ等の後処理が困難で透明性、耐久性に優れた帯電防止性成型体は得られていなかった。

#### 【0005】

一方、上記の様な複雑な形状の帯電防止成型体を製造する方法としては、帯電防止性の板を用いてプレス成形したり、真空成型する方法、成型体に帯電防止層を設ける方法等が一般的であるが、帯電防止性の板を用いて成形する際には、変

形を受ける部位の帯電防止層が変形に追従できず、帯電防止性能が低下してしまうという問題があった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点に鑑みて行われたもので、その目的とするところは帯電防止性に優れた成形体を供給することであり、特に複雑な形状の帯電防止成形体を供給することにある。

さらに他の目的は塗装が容易で後処理をすることなく透明性、表面性に優れた帯電防止性塗料を供給することである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1の発明の帯電防止成形体は、導電性金属酸化物を含有する帯電防止層を最表面に有し、表面抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega/\square$ 、且つ表面粗さ（Ra）が5 nm～50 nmである帯電防止成型体である。

#### 【0008】

表面抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega/\square$ を超えると帯電防止性能が不十分となるので表面抵抗値は $1 \times 10^9 \Omega/\square$ 以下である必要があり、表面抵抗値が $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 未満であっても帯電防止性能には問題がないが用途によっては導電性が高すぎて不都合をきたす場合があるので表面抵抗値は $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega/\square$ に限定される。尚、上記表面抵抗はJIS K 6911に基づいて求められる値である。但し、成形体の形状が複雑な場合は、高抵抗計を用いて電極間の抵抗を測定し、表面抵抗値に換算することにより求められる。

#### 【0009】

上記帯電防止成形体の表面粗さ（Ra）は、5 nm未満であっても特に問題はないが現実的に5 nm以下にするのは表面仕上げ等の後工程が必要となり現実的でなく、50 nmを超えると透明性が低下したり、平滑な表面が得られないので上記範囲に限られる。ここで、表面粗さ（Ra）はJIS B 0601に基づいて求められる算術平均粗さである。

#### 【0010】

また、上記帯電防止成形体に透明性が求められる場合には、ヘーズ値が10%以下が好ましく、特に好ましくは5%以下である。ヘーズ値が10%を超えると透明性が低下してしまう。ここで、ヘーズ値はJIS K 7105に基づいて求められる値である。

#### 【0011】

請求項3記載の発明は、導電性金属酸化物微粒子、バインダー樹脂、有機溶剤からなり、固形分が1～20重量%、固形分中の導電性金属酸化物微粒子含有量が50～80重量%であり、前記導電性金属酸化物微粒子の平均粒子径が100nm以下で且つ、200nm以上のものが導電性金属酸化物微粒子全体の10重量%以下である帯電防止塗料である。

#### 【0012】

上記導電性金属酸化物微粒子としては、アンチモンを含有する導電性酸化錫、インジウム錫酸化物等が挙げられるが、アンチモンを含有する導電性酸化錫の微粒子が好ましい。上記導電性金属酸化物微粒子の平均粒子径は、塗料中で微分散させる必要があるため、100nm以下であり、好ましくは50nm以下である。

#### 【0013】

上記バインダー樹脂としては、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等、ラッカータイプの塗料バインダーとして一般に使われている樹脂の他、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂等、反応性樹脂などが挙げられ、必要に応じて適宜選択して使用される。

#### 【0014】

上記有機溶剤としては、前述のバインダー樹脂を溶解する溶剤であれば特に限定されず、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物などが挙げられる。これら溶剤は、バインダー樹脂の種類や塗装性等の要求に応じて適宜選定して使用されて良く、単独で用いられても良いし、2種類以上が混合されて使用されても良い。

#### 【0015】

上記塗料中の固形分量は1～20重量%であり、好ましくは5～10重量%である。上記固形分量が1重量%未満になると、塗料の付着量を多くする必要があり、塗料が流動し過ぎてタレ等の不具合を生じ、20重量%を超えると表面の荒れが生じ均一で良好な塗膜が得られず、特にスプレー方式の塗装の場合、飛沫痕による表面凹凸等が生じ、透明性が損なわれたり平滑な表面が得られない。固形分量を1～20重量%にすることにより、バフ仕上げ等の後処理をすることなく、透明で表面の良好な塗膜が得られるのでこの範囲に限定される。

#### 【0016】

上記導電性金属酸化物微粒子の量は固形分中の50～80重量%が好ましい。導電性金属酸化物微粒子の量が50重量%未満の場合は帯電防止性能が不足することがあり、80重量%を超えると帯電防止性能は顕著に増加せず、平均粒径を100nm以下に分散するのが困難になり良好な塗料が得られ難くなる。

#### 【0017】

上記帯電防止塗料においては、導電性金属酸化物微粒子は平均粒径が100nm以下であり、且つ粒径200nm以上のものの量が導電性金属酸化物微粒子の総量に対して10重量%以下となるように分散されている。より好ましくは5重量%以下である。導電性金属酸化物微粒子の平均粒径が100nmを超える場合や、粒径200nm以上のものの量が導電性金属酸化物微粒子の総量に対して10重量%を超える場合には、塗布後に形成される塗膜の表面が荒れて良好な塗膜が得られない。特に、着色された基材や、透明な基材に塗装された場合には塗料が不透明となり、基材の色が汚れた色になったり、不透明となってしまう。尚、200nm以上の導電性金属酸化物微粒子としては、一次粒子が複数個凝集した凝集体も含まれる。ここで、平均粒子径は、塗料を溶剤で希釈し光散乱法により求められた値であり、一次粒子も凝集体も含めた粒径である。

#### 【0018】

上記帯電防止塗料を基材に塗布する方法は特に限定されず、例えば、刷毛を用いる方法、スプレー法、ディッピング法、ロールコート法、バーコート法、ドクターブレード法等の一般的な塗布方法により塗布されるべき基材に塗布される。これらの内、形状の単純な板状の基材の場合はいずれの方法によっても良好な塗

膜が得られるが、表面に凹凸があったり、曲面を有していたり、容器状等の複雑な形状の成形体への塗布の際にはスプレー法が好ましい。スプレー法は複雑な形状への対応性が良く、厚みを均一にするのも比較的容易であるので、スプレー法により均一な厚さの塗膜を得ることによりバフ仕上げ等の後処理をすることなく、透明で、表面の良好な帯電防止性皮膜を得ることができる。

#### 【0019】

上記成形体に用いられる材料としては特に限定されず、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂；塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂等の樹脂類やガラス等の無機物類等が挙げられ、用途に応じて適宜選定されて使用されるが、軽量、成形性等からプラスチック成形体が好ましい。

#### 【0020】

##### (作 用)

導電性金属酸化物微粒子を分散させた塗料を塗布する場合、特にスプレー塗装の場合に透明、表面平滑な塗膜が得られにくい理由は次のように考えられる。第一の理由は、該導電性金属酸化物微粒子の凝集径が大きい場合である。透明帯電防止用の塗料には1次粒子の平均粒径が数十nm程度の導電性金属酸化物微粒子が用いられるが、上記導電性金属酸化物微粒子を1次粒径のサイズにまで分散させるのは非常に困難で通常は、多数の一次粒子が凝集した状態で存在する。上記凝集体の粒子径が大きいと光の散乱が増加したり塗膜表面に凹凸を生じたりして、透明、平滑な塗膜が得られない。さらに、スプレー塗装の場合、飛沫が空中を飛ぶ過程で空気と激しく接触し、気化潜熱を奪われたり吸湿したりする影響で、さらに大きな凝集を生成し、透明性、平滑性を損ねてしまう傾向がある。

#### 【0021】

第二の理由はスプレー飛沫が成形体表面に付着した後、十分に平滑化されずに乾燥固化してしまうために、被塗装面に凹凸が残ってしまうためである。被塗装面に飛沫痕が残しやすいことはスプレー塗装一般に当てはまることであるが、導電性金属酸化物微粒子を多量に含有する帯電防止塗料においてはその傾向が著し



い。その理由としては、チクソトロピック性を有するためと考えられる。

#### 【0022】

本発明の帯電防止塗料においては、塗料中の固形分含有量を低濃度にし、且つ導電性金属酸化物微粒子の平均粒径を100nm以下、且つ200nm以上のものが導電性金属酸化物微粒子全体の10重量%以下にすることにより上記の問題が解消でき、スプレー塗装により後処理をすることなく透明性、平滑性の優れた塗膜を成形体の表面に形成することができる。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例について説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

##### 実施例1

##### 〔成形体の作製〕

厚さ2mmの透明アクリル板を真空成形法により曲率半径10cmの、お椀形に成形した。成形後の前記透明アクリル樹脂成形体自体のヘイズ値は3%であった。

#### 【0024】

##### 〔帯電防止塗料の作製〕

直径0.3mmのジルコニア製ビーズを充填したビーズミルに、シクロヘキサノン63重量部、塩化ビニル系共重合体（日本ゼオン社製、商品名「MR-110」）14重量部を入れ、回転数100rpmで10分間運転し、塩化ビニル系共重合体を溶剤中に溶解した。その後、アンチモンドープ酸化錫粉末（三菱マテリアル社製、商品名「T-1」；1次粒径20nm）23重量部を、少量ずつ投入した。投入後、回転数を2300rpmに上げ、4時間攪拌して帯電防止塗料原液を得た。得られた塗料原液をシクロヘキサノンで希釈し、固形分濃度が10重量%の帯電防止塗料を得た。

#### 【0025】

##### 〔成形体への塗布〕

上記透明アクリル樹脂成形体に、希釈した塗料をスプレー方式により塗布量が

平均  $40 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、 $60^\circ\text{C}$  で 20 分間温風乾燥して帯電防止成形体を得た。

【0026】

実施例 2

塗料の固形分濃度を 3 重量%とし、塗布量を  $100 \text{ g/m}^2$  とする以外は実施例 1 と同様に行った。

【0027】

実施例 3

塩化ビニル系共重合体を 12 重量部、T-1 を 25 重量部、固形分を 5 重量部、塗布量を  $80 \text{ g/m}^2$  とする以外は実施例 1 と同様に行った。

【0028】

実施例 4

回転数  $2300 \text{ rpm}$  での攪拌時間を 7 時間にする以外は実施例 1 と同様に行った。

【0029】

比較例 1

〔帯電防止塗料の作成〕

バインダー樹脂溶解後の酸化錫粉末の分散を、 $2300$  回転で 30 分間攪拌したこと以外は実施例 1 と同様にして帯電防止塗料を作成した。

【0030】

〔成形体への塗布〕

固形分濃度を 10 重量%に希釈した後、実施例と同様にして帯電防止成形体を作成した後にバフ仕上げを行った。

【0031】

比較例 2

帯電防止塗料の固形分濃度を 30 重量%としたこと以外は実施例と同様にして、帯電防止成形体を作成した。

【0032】

比較例 3

## 〔帯電防止塗料の作成〕

帯電防止塗料と畚のバフ仕上げをしない以外は実施例 1 と同様に行って帯電防止成形体を得た。

## 【0033】

## 〔評価〕

得られた塗料及び成形体について下記の評価を行った。結果を表 1 に示した。

## （酸化錫微粒子の粒径）

塗料を MEK にて希釈し、粒度分布計（H O R I B A LA-910、堀場製作所社製）にて測定した。

## （表面抵抗値）

高抵抗計（TR-3、東京エレクトロニック社製）を用いて、上記成形体の 5 カ所の抵抗を測定し、表面抵抗値を求め、その範囲を表 1 に示した。

## （表面粗さ（Ra））

表面形状測定器（サーフコム 480、東京精密社製）を用いて、上記成形体の表面粗さ（Ra）を求めた。

## （ヘイズ値）

上記成形体から 5 cm×10 cm 角の試験片をカットし、ヘイズメーター（ND-1001DP、日本電色工業社製）を用いて、上記成形体のヘイズ値を測定した。

## 【0034】

## 【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
固形分 (塗料中)	(重量%)	10	3	5	5	10	30	10
	(重量%)	62	62	68	68	62	62	62
T-1 (固形分中)	(nm)	90	90	92	70	180	90	180
T-1 分散状態	平均粒子径	7	7	8	3	35	7	35
バフ仕上げ	全T-1中の 200nm以上のものの量	無	無	無	無	有	無	無
		無	無	無	無	有	無	無
評価値	表面抵抗値	20~80	40~90	3~6	50~90	3~6	20~80	3~6
	表面粗さ (Ra)	35	35	35	35	5	777	65
	ヘイズ	5	4	6	4	4	35	28

## 【0035】

## 【発明の効果】

以上、本発明の帯電防止成形体は、導電性金属酸化物微粒子を含有する帯電防止皮膜を有し、表面抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega/\square$ であり、且つ表面粗さ(Ra)が $5 \sim 50 \text{ nm}$ であるので、帯電防止性、透明性、平滑性に優れているのでクリーンルーム内等において使用される設備や部品等に好適に使用される。

また、本発明の帯電防止塗料は、導電性金属酸化物微粒子、バインダー樹脂、有機溶剤からなり、固形分が $1 \sim 20$ 重量%であり、前記導電性金属酸化物微粒子の平均粒子径が $100 \text{ nm}$ 以下で且つ、粒子径が $200 \text{ nm}$ 以上が導電性金属酸化物微粒子全体の $10$ 重量%以下となるように分散されてなるので、スプレー等で塗装するだけで、バフ仕上げ等の煩雑な後工程を要することなく帯電防止性、透明性、平滑性に優れた塗膜を形成できるので、複雑形状の成形体等の帯電防止に好適に使用されうる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電防止性に優れた成形体の提供、特に複雑な形状の帯電防止成形体の提供、及び塗装が容易で後処理をすることなく透明性、表面性に優れた帯電防止層を成形体の表面に形成することができる帯電防止性塗料の提供。

【解決手段】 金属酸化物を含有する帯電防止層を最表面に有し、表面抵抗値が  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega/\square$ 、且つ表面粗さ (Ra) が  $5 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$  である帯電防止成型体、及び導電性金属酸化物微粒子、バインダー樹脂、有機溶剤からなり、固形分が  $1 \sim 20$  重量%、固形分中の導電性金属酸化物微粒子含有量が  $50 \sim 80$  重量%であり、前記導電性金属酸化物微粒子の平均粒子径が  $100 \text{ nm}$  以下で且つ、 $200 \text{ nm}$  以上のものが導電性金属酸化物微粒子全体の  $10$  重量%以下である帯電防止塗料。

【選択図】 なし

特願 2002-208660

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 7日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社
3. 変更年月日 2003年 5月 9日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社